Brigitte JAMART
Jacques BODIGUEL • Nicolas BROSSE

LES COURS DE PAUL ARNAUD

Chimie organique

19e édition

B. JAMART
J. BODIGUEL
N. BROSSE

LES COURS DE PAUL ARNAUD
Chimie organique



19e édition



DUNOD

www.biblio-scientifique.net

VISIT…

LANZAROTE
Caliente.COM

LES COURS DE PAUL ARNAUD

Chimie organique

19e édition

Brigitte Jamart
Professeure à l'ENSIC, université de Lorraine (Nancy)

Jacques Bodiguel
Maître de conférences à l'université de Lorraine (Nancy)

Nicolas Brosse
Professeur à l'université de Lorraine (Nancy)

DUNOD

www.biblio-scientifique.net

Les sites Internet mentionnés dans cet ouvrage n'engagent pas la responsabilité de Dunod Editeur, notamment quant au contenu de ces sites, à leur éventuel dysfonctionnement ou à leur indisponibilité d'accès. Dunod Editeur ne gère ni ne contrôle en aucune façon les informations, produits ou services contenus dans ces sites tiers. Il en est de même des liens externes accessibles depuis le site compagnon www.chimie-organique.net.

Illustration de couverture : © science photo-fotolia.com

Page 184 © nito-fotolia.con ; pages 231, 249, 285, 373, 397 © molekuul.be-fotolia.com ; page 551 © Sergey Yarochkin-fotolia.com.

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.
Le Code de la propriété intellectuelle du 1er juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.
Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

DANGER
LE PHOTOCOPILLAGE TUE LE LIVRE

© Dunod, Paris, 1987, 1996, 1997, 2004, 2009, 2015 pour la 19e édition

5, rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-072582-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).
Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

www.biblio-scientifique.net

Avant-propos de la 19e édition

Paul Arnaud, chimiste organicien de renom (1930-1999), a su en son temps rendre accessible au plus grand nombre la chimie organique, une science qui pouvait paraître de prime abord complexe, avec un nombre écrasant de réactions à apprendre et à mémoriser. Le succès pendant plusieurs décennies de ses ouvrages n'a fait que confirmer les talents de ce pédagogue. Nous avons accepté en 2003 l'honorable tâche de réviser l'ouvrage avec la volonté de respecter son cheminement pédagogique et le style « proche du lecteur » très personnel de Paul Arnaud. Nous nous sommes donc appuyés sur le contenu de la 16e édition que nous avons remis à jour et augmenté, en l'adaptant aux exigences d'un niveau licence d'aujourd'hui, pour concevoir la 17e puis la 18e et enfin la 19e édition que vous avez entre les mains. Dans les 17e et 18e éditions, nous avons renforcé l'aspect mécanistique permettant de mieux comprendre et anticiper la réactivité des principales fonctions chimiques. Afin de situer en un coup d'œil les propos du chapitre, une rubrique « l'essentiel » a été ajoutée ainsi qu'un test d'auto-évaluation sous forme de QCM. Quelques encarts historiques, techniques ou sociétaux ont également été insérés. Pour cette dernière édition, nous avons placé en début de certains chapitres, une nouvelle rubrique appelée #ALVSRQ, signifiant « Après Lecture, Vous Saurez Répondre à la Question ». La question posée dans #ALVSRQ n'attend pas une réponse immédiate mais est censée susciter la curiosité du lecteur. Elle aborde un concept important du chapitre qui devra être assimilé à sa lecture. La réponse est donnée en fin de chapitre.

Pour cette nouvelle édition, le site Web compagnon sera toujours une aide et un soutien précieux pour le lecteur. Dans ce site, vous pourrez trouver des reportages photos, des QCM rénovés supplémentaires, des exercices corrigés, des interviews, etc.

Nous espérons que cette 19e édition du *Cours de chimie organique de Paul Arnaud* contribuera à parfaire vos connaissances, voire à vous faire aimer la Chimie organique, et qui sait, suscitera de nouvelles vocations de chimistes.

Brigitte Jamart,
brigitte.jamart@eeigm.univ-lorraine.fr

Jacques Bodiguel,
jacques.bodiguel@univ-lorraine.fr

Nicolas Brosse,
nicolas.brosse@univ-lorraine.fr

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Symboles et abréviations

c	Concentration massique Vitesse de la lumière	*v*	Vitesse de réaction
e	Charge de l'électron	*Z*	Configuration « Zusammen »
E	Configuration « Entgegen »	[α]	Pouvoir rotatoire spécifique
*E*a	Énergie d'activation	δ	Déplacement chimique (RMN) Charge fractionnaire
h	Constante de Planck	ε	Coefficient d'extinction
Hz	Hertz (cycle/seconde)	λ	Longueur d'onde
J	Constante de couplage (RMN)	μ	Moment dipolaire
k	Constante de vitesse (cinétique)	ν	Fréquence
M	Masse molaire	[ ]	Concentration (mol·L–1)
r	Rayon de covalence	⇆	Équilibre chimique
R	Rayon de Van der Waals	↔	Mésomérie
R	Configuration « Rectus »	*	(ou rel) Configuration relative
S	Configuration « Sinister »	UV	Ultraviolet
T	Transmittance	IR	Infrarouge
T	Température (Kelvin)	RMN	Résonance magnétique nucléaire.

Électronégativités de quelques éléments (selon Pauling)

Aluminium	1,61	Chlore	3,16	Phosphore	2,19
Azote	3,04	Fluor	3,98	Plomb	1,85
Bore	2,04	Hydrogène	2,20	Potassium	0,82
Brome	2,96	Iode	2,66	Silicium	1,90
Cadmium	1,69	Lithium	0,98	Sodium	0.93
Calcium	1,00	Magnésium	1,25	Soufre	2,58
Carbone	2,55	Oxygène	3,44		

www.biblio-scientifique.net

Table des matières

Pour commencer quelques conseils... IX

Mode d'emploi de l'ouvrage XIV

Premier contact avec la chimie organique XVI

PARTIE I
CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

CHAPITRE 1 • LA STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES 3

1.1 Les éléments constitutifs des composés organiques 4
1.2 Les formules développées planes 4
1.3 L'isomérie plane 12
1.4 Groupes et radicaux 15

CHAPITRE 2 • LA GÉOMÉTRIE DES MOLÉCULES ORGANIQUES 23

2.1 Les bases de la stéréochimie 24
2.2 L'orientation des liaisons autour d'un atome 27
2.3 Les chaînes carbonées 29
2.4 Les distances interatomiques et les rayons atomiques 40

CHAPITRE 3 • LA STÉRÉOISOMÉRIE 47

3.1 La chiralité : notion d'énantiomérie 48
3.2 Les conséquences de la chiralité 53
3.3 La configuration absolue 56
3.4 Composés comportant plus d'un carbone asymétrique : relation d'énantiomérie et de diastéréoisomèrie 60
3.5 Diastéréoisomérie due à la présence d'une double liaison 64

CHAPITRE 4 • LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES 73

4.1 La notion de structure électronique 74
4.2 La liaison covalente 75
4.3 La polarisation des liaisons 82
4.4 Les structures à électrons délocalisés 86

CHAPITRE 5 • LES RÉACTIONS ET LEUR MÉCANISME 103

5.1 La notion de mécanisme réactionnel 104
5.2 Aspects énergétique et cinétique 106
5.3 Aspect électronique 111
5.4 Aspect stéréochimique 119
5.5 Acidité et basicité 120
5.6 Les solvants et leur rôle 123
5.7 Oxydoréduction en chimie organique 125

CHAPITRE 6 • LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES 131

6.1 La nature du problème 132
6.2 Purification de l'échantillon 133
6.3 Composition centésimale et formule brute 136
6.4 Constantes physiques 138
6.5 Caractérisation chimique 139
6.6 Méthodes spectroscopiques 140

www.biblio-scientifique.net

CHAPITRE 7 • LA NOMENCLATURE 161

7.1 Hydrocarbures 162
7.2 Composés à fonctions simples et multiples 167
7.3 Composés à fonctions mixtes 177
7.4 Nomenclature « grecque » 179

PARTIE II
CHIMIE ORGANIQUE DESCRIPTIVE

Méthodes de préparation 188
Écriture des réactions 188

CHAPITRE 8 • LES ALCANES 189

8.1 Caractères physiques 190
8.2 Réactivité 190
8.3 État naturel 196
8.4 Préparations 196

CHAPITRE 9 • LES ALCÈNES 203

9.1 Caractères physiques 204
9.2 Réactivité 204
9.3 État naturel 221
9.4 Préparations 221

CHAPITRE 10 • LES ALCYNES 231

10.1 Caractères physiques 232
10.2 Réactivité 232
10.3 Préparations 240

CHAPITRE 11 • HYDROCARBURES CYCLIQUES 249

11.1 Caractères physiques 251
11.2 Réactivité 253
11.3 État naturel 255
11.4 Préparations 255

CHAPITRE 12 • LES ARÈNES 261

12.1 Caractères physiques 263
12.2 Réactivité 264
12.3 État naturel 277
12.4 Préparation 277

CHAPITRE 13 • LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS 285

13.1 Caractères physiques 286
13.2 Réactivité 286
13.3 Préparations 300
13.4 Dérivés fluorés 302
13.5 Termes importants. Utilisations 303

CHAPITRE 14 • LES COMPOSÉS ORGANOMÉTALLIQUES 309

14.1 Préparation 311
14.2 Réactivité 314

CHAPITRE 15 • LES ALCOOLS 327

15.1 Caractères physiques 328
15.2 Réactivité 330
15.3 État naturel 342
15.4 Préparations 342
15.5 Termes importants. Utilisations 346
15.6 Thiols 350
15.7 Thioéthers 351

CHAPITRE 16 • LES PHÉNOLS 359

16.1 Caractères physiques 360
16.2 Réactivité 360
16.3 État naturel 365
16.4 Préparations 366
16.5 Termes importants. Utilisations 367

CHAPITRE 17 • LES AMINES 373

17.1 Caractères physiques 374
17.2 Réactivité 375
17.3 État naturel 387
17.4 Préparations 387

www.biblio-scientifique.net

CHAPITRE 18 • LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES 397

18.1 Caractères physiques 398
18.2 Réactivité 398
18.3 État naturel 416
18.4 Préparations 416

CHAPITRE 19 • LES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS 427

19.1 Caractères physiques 428
19.2 Réactivité 428
19.3 État naturel 433
19.4 Préparations 433
19.5 Les dérivés des acides 435

CHAPITRE 20 • COMPOSÉS À FONCTIONS MULTIPLES ET MIXTES 449

20.1 Composés à fonctions multiples 450
20.2 Composés à fonctions mixtes 464

CHAPITRE 21 • COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES 475

21.1 Hétérocycles à cinq atomes 476
21.2 Hétérocycles à six atomes 482
21.3 Alcaloïdes. Porphyrines. Composés biologiquement actifs 485

CHAPITRE 22 • LES GLUCIDES 491

22.1 Classification 492
22.2 Structures des oses 493
22.3 Propriétés chimiques du glucose et des oses simples 502
22.4 Les osides 505

CHAPITRE 23 • LES ACIDES AMINÉS 519

23.1 Les acides α-aminés 520
23.2 Protéines et peptides 527

CHAPITRE 24 • LES LIPIDES – LES TERPÈNES – LES STÉROÏDES 541

24.1 Les lipides 542
24.2 Les terpènes 545
24.3 Les stéroïdes 546

CHAPITRE 25 • LA CHIMIE VERTE 551

25.1 Les principes de la chimie verte 552
25.2 L'évaluation de la chimie verte 553
25.3 Les solvants 554
25.4 La catalyse 556
25.5 Vers un monde sans pétrole 558

CHAPITRE 26 • LES GRANDES CLASSES DE RÉACTIONS 565

26.1 Les intermédiaires de réactions 566
26.2 Les grandes classes de réactions 571
26.3 Outils de raisonnement en chimie organique 581

Réponses aux questions 605
Réponses aux QCM 617
Solutions des exercices 619
Problèmes de synthèse 651
Lexique 660
Index 669

Découvrez chimie-organique.net : le site officiel de la chime organique !

À la une : lexique et quiz interactifs, exercices supplémentaires corrigés, focus «molécules, labo-reportages d'expérimentations, ressources pédagogiques pour animer le cours et veille sur les nouveaux enjeux de la chimie organique (métiers, sites spécialisés).

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

www.biblio-scientifique.net

Pour commencer quelques conseils…

de Paul Arnaud

À Anne-Françoise
Paule-Catherine
Anne-Cécile
Véronique
Sophie
Geneviève

À la mémoire
de mes parents

www.biblio-scientifique.net

Souvent on juge inutile de lire les avertissements ou les autres textes préliminaires qui se trouvent au début des livres. Je souhaite cependant que vous ayez le courage et la patience de lire celui-ci, car il contient, me semble-t-il, des conseils pour étudier qui pourront vous être utiles. Mais, je voudrais d'abord préciser le contenu et les objectifs de ce livre.

Qu'y a t-il dans ce livre ?

Ce « Cours » n'est pas lié de façon stricte à un programme officiel déterminé. Il propose à tous ceux qui désirent, ou doivent, acquérir une formation de base en chimie organique une initiation relativement large et générale, telle qu'elle est prévue, par exemple, dans certains parcours universitaires (sciences (L1, L2, L3), médecine, pharmacie), dans certains départements des I.U.T. ou dans certaines classes préparatoires aux grandes écoles.

La première partie (chapitres 1 à 7)

Elle contient les « généralités » nécessaires, dans la suite, à une bonne compréhension de la réactivité, c'est-à-dire de la façon dont les composés organiques réagissent dans des conditions données, ou des raisons pour lesquelles ils ne réagissent pas. Cela suppose, au départ, une connaissance suffisante de la structure des molécules, qui fait l'objet des chapitres 1 à 4. Les réactions organiques, bien que très diverses, présentent des traits communs, et la notion de mécanisme introduite au chapitre 5, est à la base d'une organisation rationnelle des données expérimentales.

Cette première partie s'achève par quelques indications répondant à la question « Comment peut-on connaître la structure des molécules que l'on ne voit pas ? » (chapitre 6), et par un résumé des règles permettant de donner un nom à une molécule (chapitre 7).

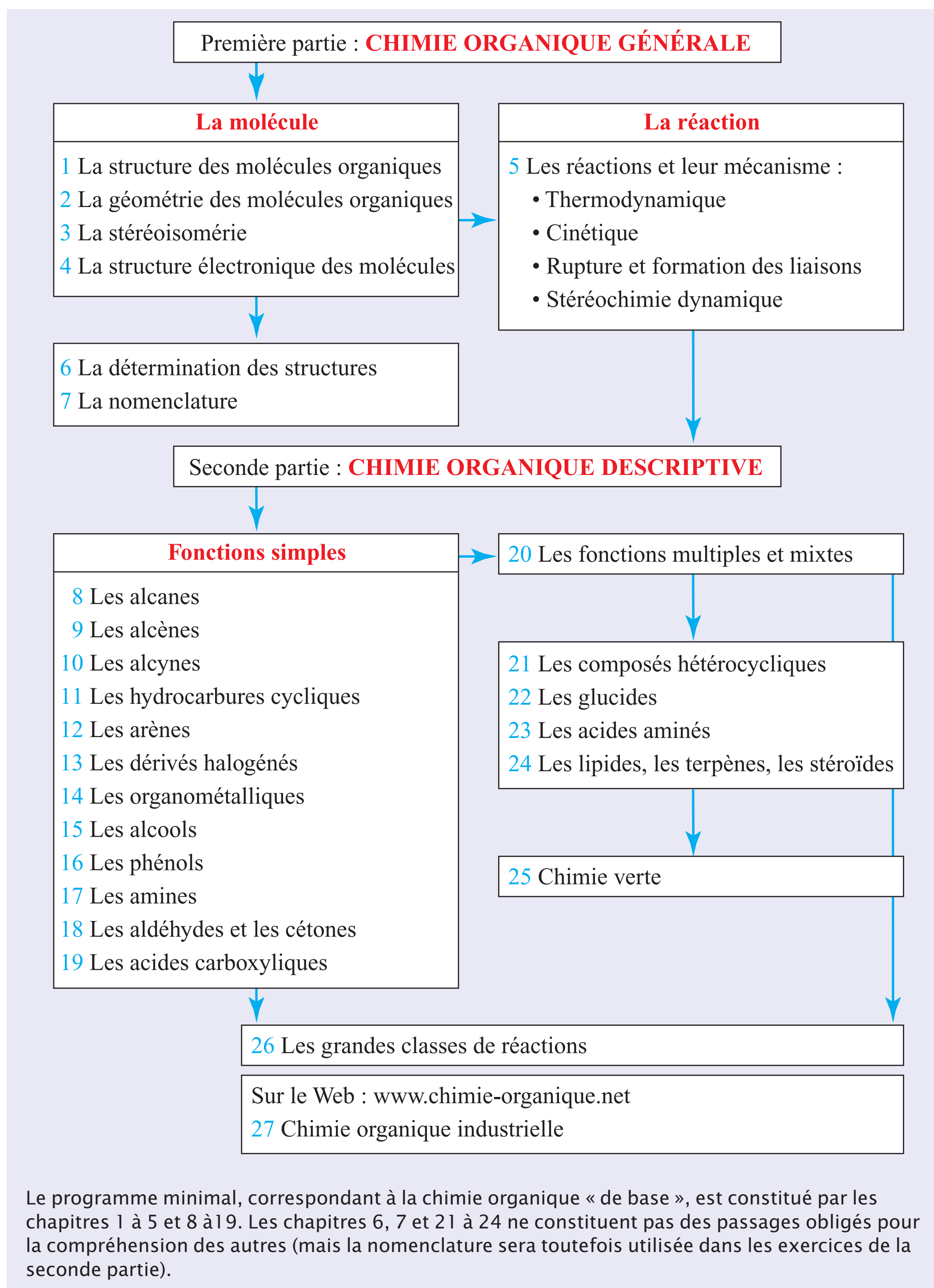
La seconde partie (chapitres 8 à 26)

Elle décrit le comportement chimique des composés organiques. Les chapitres 8 à 20 contiennent ce que l'on pourrait appeler la chimie organique de base ; ils illustrent l'existence de relations précises et constantes entre la structure et la réactivité, à partir de la notion fondamentale de groupe fonctionnel.

Les chapitres 21 à 24 traitent de composés plus complexes, souvent présents dans les organismes vivants, végétaux ou animaux.

Le chapitre 25, dédié au concept de « chimie verte » (« green chemistry »), développé aux États-Unis au début des années 1990, donne un aperçu d'une « nouvelle chimie », plus respectueuse de l'environnement et de l'expérimentateur.

www.biblio-scientifique.net



Le programme minimal, correspondant à la chimie organique « de base », est constitué par les chapitres 1 à 5 et 8 à19. Les chapitres 6, 7 et 21 à 24 ne constituent pas des passages obligés pour la compréhension des autres (mais la nomenclature sera toutefois utilisée dans les exercices de la seconde partie).

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Enfin, le chapitre 26 propose, dans un retour sur l'ensemble de cette seconde partie, une autre façon de classer rationnellement les réactions des composés organiques, sur la base de leur « mécanisme », et non plus sur celle du groupe fonctionnel des corps qui y participent.

Ce « Cours » n'exige aucune connaissance préalable de la chimie organique. En revanche, il vous sera utile, voire nécessaire, de posséder déjà certaines notions de chimie physique (structure de l'atome et liaison chimique surtout, mais aussi quelques bases de cinétique et de thermodynamique). Le strict nécessaire sur ces sujets est contenu dans la première partie, principalement dans les chapitres 4 et 5, mais de manière nécessairement très succincte. Vous serez donc peut-être amené(e) à compléter ou à « rafraîchir » vos connaissances dans ces domaines en recourant à un ouvrage de chimie physique.

Comment travailler efficacement ?

Peut-être pensez-vous, car on le dit parfois, qu'en chimie il faut « tout apprendre par cœur ». Ne le faites pas ! Cela ne vous mènerait à rien de bon.

Empiler des matériaux n'est pas construire une maison et, de même, accumuler des savoirs, des informations, n'est pas (se) construire des connaissances durables et utilisables.

> Apprendre, c'est organiser et structurer les informations reçues. Cela signifie qu'il faut, en permanence, rechercher les relations qui peuvent exister entre ces informations, et les liens qu'elles peuvent avoir avec ce que l'on sait déjà. La mémoire ne retient durablement et ne restitue facilement au moment où on en a besoin, que ce qui a ainsi pris du sens ; une information qui reste isolée va à la dérive et se perd.

Mais cette construction des connaissances ne peut résulter que d'une activité personnelle, irremplaçable, de celui qui apprend, dans laquelle il utilise ses propres modes de pensée. Elle n'existe donc pas « toute faite » dans un livre (ou un cours oral), même bien structuré, à partir duquel ce travail individuel reste à faire.

Pratiquement

- Efforcez-vous (c'est un préalable important) de développer en vous le projet réel d'apprendre la chimie organique, même si, en fait, c'est une nécessité qui vous est plus ou moins imposée…
- Lorsque vous étudiez un point, cherchez toujours à le situer dans un contexte et dans une progression : savoir où l'on va contribue à donner du sens à ce que l'on fait. Pour commencer, prenez effectivement un contact avec l'organisation de ce livre, telle qu'elle est décrite ci-dessus : repérez les parties, les chapitres et les annexes qu'il comporte. Un regard sur la table des matières pourra aussi être utile.
- Pratiquez une lecture active (c'est-à-dire l'analogue de « l'écoute active » d'un cours). Faites réellement exister en vous, représentez-vous en pensée les informations que vous recevez. Confrontez-les avec ce que vous savez déjà (analogies, oppositions, liens de conséquence logique, simple association d'idées…). Pour vous y aider, le texte contient de fréquents renvois à d'autres paragraphes ; ne manquez pas de vous y reporter, même si cela ralentit votre lecture.
- Les questions insérées dans le texte vous donnent des occasions d'utiliser votre acquis pour expliquer par vous-même un fait, établir une relation avec une situation analogue,

www.biblio-scientifique.net

ou encore anticiper sur la suite. Elles peuvent donc vous entraîner à vous poser des questions et vous aider à réaliser cette structuration indispensable de vos connaissances. Elles constituent une incitation à une attitude active.

Lisez-les et efforcez-vous d'y répondre, au moment où vous les rencontrez (n'attendez pas la fin du chapitre, ce ne sont pas des « exercices »). « Jouez le jeu », et ne vous reportez pas immédiatement aux réponses; faites réellement le travail de réflexion ou de recherche d'information qui est nécessaire (au besoin, faites des recherches dans d'autres parties du livre, dans un autre livre, dans un cours…). Si vous ne parvenez pas à y répondre, ne passez pas outre, et regardez la réponse donnée ; vous pourrez en avoir besoin ultérieurement. Et si vous avez trouvé une réponse, vérifiez-la; en cas d'erreur, efforcez-vous de bien comprendre pourquoi vous vous êtes trompé(e) ; l'erreur (comprise et rectifiée) peut être très « formatrice ».

➤ Ne laissez pas passer une lacune constatée dans les connaissances que vous auriez dû acquérir antérieurement. Une information nouvelle ne peut pas s'intégrer à vos connaissances s'il y manque la pièce du « puzzle » par laquelle elle devrait s'y relier. Si un mot, une définition, un concept auquel il est fait allusion n'a pas pour vous un sens certain et parfaitement clair, arrêtez-vous et cherchez les informations qui vous manquent (l'index alphabétique pourra vous y aider).

En bref, n'absorbez pas ce cours passivement. Efforcez-vous de demeurer concentré(e) et actif(ve), ayez une pensée critique toujours en alerte, triez, classez ordonnez… Ce travail se traduira utilement sous la forme de notes personnelles, de résumés ou de fiches, efficaces dans la mesure où ce seront les vôtres, à l'image de votre forme de pensée (c'est pour vous laisser le bénéfice de ce travail irremplaçable que ce livre ne contient pas de résumés).

Si vous travaillez avec ardeur, et surtout avec méthode, vous parviendrez certainement à de bons résultats. Si cependant vous rencontriez des difficultés que vous ne puissiez surmonter seul(e), et si vous ne trouviez pas autour de vous une « personne-ressource » qui pourrait vous aider, n'hésitez pas à nous en faire part, en nous écrivant.

Bon courage !

Paul Arnaud

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Mode d'emploi de l'ouvrage

LE COURS

LA STRUCTURE
DES MOLÉCULES ORGANIQUES

CHAPITRE 1

PRÉALABLES

- Existence des atomes, et des molécules formées par un assemblage organisé d'atomes, unis par des « liaisons chimiques »
- Notion de valence
- Notions d'élément chimique, et de familles d'éléments
- Existence des réactions chimiques, vues comme une modification de l'état de liaison des atomes, et leur réarrangement dans une nouvelle distribution
- Notion d'équilibre chimique

MOTS-CLÉS

- Acyclique (série —, composé —)
- Chaîne linéaire, ramifiée, cyclique, saturée, non saturée
- Fonction ; groupe fonctionnel
- Formule brute
- Formule développée plane
- Isomérie (plane)
- Liaison simple, multiple
- Primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire (carbone —, radical —)
- Radical ; radical libre
- Série homologue
- Tautomérie

#ALVSRQ

La formule brute C_2H_6O peut correspondre à un composé gazeux, caractérisé par une température d'ébullition égale à – 24 °C, ou liquide ayant une température d'ébullition de 78 °C dans les conditions normales de température et de pression. Expliquer.

Les composés organiques ont parfois des formules compliquées, qui peuvent « faire peur ». Certaines de celles qui apparaissent dans les chapitres 21 et 22 en sont des exemples, mais… il y a pire !
Le but de ce chapitre est de vous montrer que, simples ou compliquées, les formules des composés organiques sont construites selon les mêmes principes généraux, et qu'il n'y a rien là de vraiment difficile. Il introduit, entre autres, un certain vocabulaire et des conventions d'écriture qui seront fréquemment utilisés dans la suite, et avec lesquels vous devez impérativement vous familiariser.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

3

*Les **préalables** à connaître avant de débuter les chapitres*

*Les **mots-clés** sont référencés*

*Les **#ALVSRQ** (Aprés Lecture Vous Saurez Répondre à la Question)*

Exemples

Le couple des deux énantiomères **A** et **B** dans l'exemple précédent est désigné comme ($2R^*,3R^*$)-2,3,4-trihydroxybutanal, ou comme (rel-$2R,3R$)-2,3,4-trihydroxybutanal.

Le couple formé par les deux énantiomères R,S et S,R dans lesquels les deux carbones asymétriques ont des configurations *différentes*, est le couple « *unlike* ». Il est identifié en faisant précéder le nom du composé de (R^*,S^*), ou de (rel-R,S).

Exemples

Le couple des deux énantiomères **C** et **D** dans l'exemple précédent est désigné comme ($2R^*,3S^*$)-2,3,4-trihydroxybutanal, ou comme (rel-$2R,3S$)-2,3,4-trihydroxybutanal.

Dans le couple (R^*,R^*) la configuration des deux carbones asymétriques est la même, mais elle peut être *soit R,R soit S,S*. De même, l'appellation (R^*,S^*) signifie que les deux carbones asymétriques n'ont pas la même configuration, mais elle n'indique pas *lequel* est R et *lequel* est S.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

61

*Des **exemples** pour mieux comprendre*

Chapitre 2 ▪ La géométrie des molécules organiques

a

b

Figure 2.3 La molécule de méthane représentée à l'aide de modèles moléculaires.

a) Le montage « compact » donne une image de la forme réelle de la molécule.
b) Le montage « éclaté » n'est pas conforme au réel, mais il montre plus clairement les angles des liaisons.

L'utilisation de modèles moléculaires est très efficace pour aider à comprendre la stéréochimie. À défaut de disposer de « vrais » modèles, on peut très efficacement en fabriquer avec des moyens artisanaux (bouchons de liège ou boules de cotillon pour les atomes, fil de fer ou cure-dents pour les liaisons...) ; il faut respecter, au moins approximativement les angles de liaisons indiqués dans la suite mais dans la plupart des cas les différences de rayon entre les atomes peuvent être ignorées. § 2.2

Simulation informatique

L'informatique permet de visualiser sur l'écran d'un ordinateur des représentations spatiales très exactes de molécules très complexes et même de les faire tourner sur elles-mêmes afin de les voir sous des angles différents.

2.2 L'ORIENTATION DES LIAISONS AUTOUR D'UN ATOME

L'orientation spatiale des liaisons que forme un atome avec ses plus proches voisins constitue sa **configuration**. Les données les plus importantes pour la chimie organique, telles qu'elles peuvent être prévues par les règles de Gillespie ou par la théorie de l'hybridation, sont résumées dans les tableaux suivants. § 2.1.1 chap. 4, § 4.2.2.c

Tableau 2.1 : Orientation des liaisons autour de l'atome de carbone

Les principaux groupements fonctionnels			
	État d'hybridation du carbone		
Carbone saturé (4 liaisons simples) Exemple : CH_4	sp^3	Orientation tétraédrique $\alpha = 109°28'$	
Carbone éthylénique (1 liaison double et 2 liaisons simples) Exemple : $O{=}CH_2$	sp^2	Orientation coplanaire $\alpha = 120°$	

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

27

*Des **renvois** en marge*

*Des **mises en garde** pour éviter les pièges*

*Des **tableaux de synthèse***

Retrouvez sur www.chimie-organique.net

- le lexique interactif de la chimie organique
- des quiz et des exercices supplémentaires corrigés
- un labo-reportages d'expérimentations
- un focus molécules
- des figures de référence
- une veille métiers et des sites spécialisés

www.biblio-scientifique.net

Utilisations des alcanes

Les alcanes les plus importants sont ceux qui se trouvent dans la nature : gaz naturel et pétroles, mélanges complexes d'un très grand nombre d'hydrocarbures différents. Leur intérêt comme sources d'énergie (on dit parfois qu'ils constituent une « énergie fossile ») a déjà été évoqué plus haut. Mais ils constituent aussi une source, directe ou indirecte, de matières premières pour de très nombreuses fabrications (matières plastiques, textiles synthétiques, détergents, etc.). La *pétrochimie* est l'ensemble des opérations de séparation, de raffinage et de transformation des constituants du pétrole brut, en vue de leur valorisation. Il s'agit d'un secteur majeur de la « très grosse » industrie chimique, la quantité de produits traités se chiffrant annuellement, en France seulement, en centaines de millions de tonnes.

L'essentiel

- Les alcanes répondent à la formule générale C_nH_{2n+2}. Les liaisons C—C et C—H qui les composent étant fortes et peu polarisées, les alcanes sont très peu réactifs.
- Par action de dihalogène (F_2, Cl_2, Br_2...) à haute température ou en présence de rayonnements UV ils peuvent subir des réactions non sélectives d'halogénation par un mécanisme de Substitution Radicalaire en chaîne qui s'accomplit selon un mécanisme en trois phases : amorçage, propagation, terminaison.

*Des **encadrés** pour approfondir certaines notions du cours*

*Des **remarques** qui apportent un complément d'information*

*L'**essentiel** : ce qu'il faut retenir du cours*

Bien que l'hydrogène soit *a priori* un élément peu caractéristique des molécules organiques, les spectres de résonance protonique fournissent un grand nombre d'informations sur la structure de ces molécules. *La suite ne concerne que la résonance du proton de* 1H.

L'imagerie par résonance magnétique (IRM)



Cliché IRM d'un pied

Le principe IRM (ou imagerie par résonance magnétique) repose sur celui de la résonance magnétique nucléaire. La partie du corps du patient à étudier est placée dans un champ magnétique puissant de façon à ce que tous les atomes d'hydrogène s'orientent dans la même direction ; ils sont alors excités par des ondes radio. À l'arrêt de cette stimulation, les atomes restituent l'énergie accumulée en produisant un signal qui est enregistré et converti en image dont l'intensité des tâches est fonction du nombre de noyaux d'hydrogène et de leur environnement.

L'IRM étudie avec une grande précision de nombreux organes tels que le cerveau, la colonne vertébrale et les tissus mous. C'est une technique qui est d'une grande utilité lorsqu'une analyse très fine est nécessaire et que certaines lésions ne sont pas visibles sur les radiographies classiques. Elle permet de faire des images en coupes dans différents plans et de reconstruire en trois dimensions la structure analysée.

*Des **encadrés historiques, scientifiques ou culturels***

L'ENTRAINEMENT

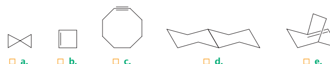
*Des **QCM** et des **exercices** à la fin de chaque chapitre (les solutions sont à la fin de l'ouvrage)*

EXERCICES ET QCM

QCM

Les réponses se trouvent à la page ???.

1. Cochez les molécules qui ne vous paraissent pas possibles :



☐ a. ☐ b. ☐ c. ☐ d. ☐ e.

2. Cochez les réponses exactes
Les cycloalcanes :
- ☐ **a.** peuvent être obtenus par oxydation des alcènes
- ☐ **b.** sont très réactifs chimiquement
- ☐ **c.** sont présents dans le pétrole
- ☐ **d.** peuvent subir des substitutions radicalaires

3. Cochez les réponses exactes
- ☐ **a.** La chaleur de combustion du cyclohexane est supérieure à celle du cyclopropane.
- ☐ **b.** L'enthalpie de combustion augmente avec la tension de cycle
- ☐ **c.** Le cyclopropane peut être transformé en propane par hydrogénation catalytique.
- ☐ **d.** Le cyclohexane peut être obtenu par réduction du benzène

4. Cochez les réponses exactes
- ☐ **a.** L'addition sur le cyclohexène de Cl_2 en présence de lumière conduit au dichlorocyclohexane
- ☐ **b.** L'action de l'ozone suivie d'un traitement réducteur (Zn) sur un cyclohexène produit un dialdéhyde linéaire.
- ☐ **c.** L'addition de Br_2 sur le cyclopropane conduit au dibromocyclopropane.

EXERCICES

Les solutions se trouvent à la page ???.

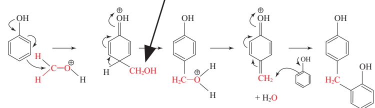
Les **règles de nomenclature**, permettant de faire correspondre réciproquement un nom et une formule, sont exposées dans le chapitre 7 (pour les stéréoisomères au chapitre 3).

11-a Quel est le comportement des réactifs suivants vis-à-vis du cyclopropane ? Donner le produit majoritaire de chacune des réactions.
1) Br_2
2) HCl
3) H_2, Ni

11-b Deux molécules non ramifiées A et B ont pour formule brute C_4H_8. Sous l'action de l'ozone A conduit à la formation unique de CH_3—CHO et B est inerte. Donner la formule de A et de B.

258

*De **la couleur** pour mieux suivre et comprendre les réactions*



Question 16.E

Le phénol peut également réagir avec le formaldéhyde en milieu basique pour conduire au même résultat qu'en milieu acide. Écrire le mécanisme.

*Des **questions** dans le cours pour en vérifier sa compréhension*

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Premier contact avec la chimie organique

La chimie organique au sein de la chimie

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les **transformations de la matière**, qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence, et qu'il se produit entre elles une **réaction**. Elle est traditionnellement divisée en trois grandes parties : chimie physique (ou **générale**), **chimie organique** et **chimie minérale** (ou **inorganique**).

La chimie physique étudie, dans leurs aspects généraux, la structure et les états de la matière, ainsi que les manifestations et les lois des réactions chimiques, du point de vue thermodynamique et du point de vue cinétique.

La chimie organique et la chimie minérale constituent les deux volets de la chimie descriptive qui, comme son nom l'indique, décrit dans toutes leurs particularités les propriétés des corps connus. La première partie traite des composés du carbone et la seconde traite des composés que forment entre eux tous les autres éléments, ainsi que des corps simples. Quelques composés simples du carbone (les deux oxydes CO et CO_2, les carbonates, les cyanures, les carbures) sont toutefois considérés comme minéraux.

La chimie organique est la chimie des composés du carbone

Contrairement à ce que l'on pourrait penser *a priori*, le domaine de la chimie organique est beaucoup plus vaste que celui de la chimie minérale. En effet, le carbone peut se lier à lui-même de façon presque indéfinie, pour former des enchaînements extrêmement variés. Il suffit alors de quelques autres éléments (le plus souvent H, O et N seulement) pour former avec lui des millions de molécules différentes, dont la masse moléculaire peut atteindre 100 000 ou même 1 000 000 ; on parle alors de « macromolécules ».


chap. 1

Tous les autres éléments (soit une centaine environ), malgré leur diversité, ne forment qu'un nombre beaucoup plus restreint de composés, dont les masses moléculaires sont limitées à des valeurs assez faibles (moins de 300 pour la plupart).

Les raisons de la discrimination « organique-minéral »

Cette division de la chimie en « organique » et « minérale » (souvent désignée comme « inorganique ») peut paraître bien arbitraire dans la mesure où les composés du carbone, ainsi mis à part, obéissent en fait de façon tout à fait normale aux lois générales de la chimie, tout comme les composés qui ne contiennent pas cet élément. Pourquoi alors cette discrimination ?

www.biblio-scientifique.net

Son origine est d'abord historique. Si on se réfère à l'étymologie des deux termes, la chimie organique aurait pour objet l'étude des substances qui constituent les organismes vivants (végétaux et animaux) et la chimie minérale celle des substances que l'on trouve dans le règne minéral (sol et sous-sol, atmosphère).

Cette distinction, et même cette opposition, entre le vivant et l'inanimé, qui régna pendant des siècles sur la chimie, était à l'origine surtout imprégnée d'idées philosophiques plutôt que scientifiques. L'élaboration par les organismes vivants de leur propre substance, par des processus que l'on ne savait pas reconstituer artificiellement (et qui ne peuvent d'ailleurs encore pas l'être intégralement) semblait exiger l'intervention d'une mystérieuse « force vitale », dont les chimistes ne disposaient pas.

Cette idée prévalut jusqu'au début du XIX[e] siècle, époque où furent réalisées les premières synthèses artificielles de composés connus jusqu'alors exclusivement comme produits naturels (préparation de l'urée par Wöhler, en 1828, à partir de cyanate d'ammonium, composé typiquement minéral). On s'aperçut alors que les composés organiques, même d'origine naturelle, ne recelaient aucun mystère particulier, obéissant à toutes les lois classiques de la chimie et qu'il n'y avait aucune différence fondamentale entre eux et les composés minéraux.

La synthèse des composés organiques fit ensuite des progrès très rapides. Non seulement on reconstitua en laboratoire un grand nombre de composés d'abord identifiés à l'état naturel, mais on fabrique de toutes pièces des composés « organiques » (c'est-à-dire des composés du carbone) qui n'ont jamais existé dans la nature. On estime que le nombre de composés organiques connus et « répertoriés » était de 12 000 en 1880, 150 000 en 1910, 500 000 en 1940, et qu'il dépasse 7 millions de nos jours. Dès lors, pourquoi continue-t-on à appeler « organiques » des composés purement synthétiques, et pourquoi la chimie ne s'est-elle pas unifiée ?

En fait, des raisons objectives, fondées sur des réalités observables, justifient la persistance de nos jours de la distinction entre minéral et organique. À divers égards, en effet, les composés organiques et leurs réactions peuvent être « opposés » à leurs homologues minéraux. Les principaux points sur lesquels ils s'opposent sont résumés dans le tableau ci-contre.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Tableau 0.1 : Particularisme des composés organiques et des composés minéraux

Les composés organiques (composés du carbone) et les composés minéraux (composés des autres éléments), ainsi que les réactions auxquelles les uns et les autres donnent lieu, présentent des particularismes très marqués. Ceux-ci sont tous, plus ou moins directement, liés à la nature des liaisons mise en cause dans les deux cas. La position médiane du carbone dans la classification périodique des éléments, et dans l'échelle des électronégativités, a pour conséquence que la chimie organique est essentiellement une chimie de composés covalents (liaisons non, ou peu, polarisées).

LES COMPOSÉS ORGANIQUES	LES COMPOSÉS MINÉRAUX
• Sont formés de liaisons covalentes, ou à caractère covalent dominant.	• Sont souvent formés de liaisons ioniques, ou à caractère ionique dominant.
• Sont rarement solubles dans l'eau, et encore plus rarement dans des électrolytes.	• Sont souvent des électrolytes, solubles dans l'eau.
• Ont souvent des points de fusion et d'ébullition relativement bas, beaucoup sont des liquides à la température ordinaire.	• Ont souvent des points de fusion et d'ébullition élevés : beaucoup sont des solides cristallisés à la température ordinaire.
• Ont le plus souvent une masse volumique voisine de l'unité.	• Ont des masses volumiques variables et souvent grandes (métaux).
• Sont facilement décomposés par la chaleur ; peu résistent à une température supérieure à 500 °C.	• Ont généralement une grande stabilité thermique (matériaux réfractaires).
• Sont presque tous combustibles.	• Sont rarement combustibles.
LES RÉACTIONS ORGANIQUES	**LES RÉACTIONS MINÉRAUX**
• Sont souvent lentes, réversibles et incomplètes.	• Sont souvent rapides et totales.
• Ont le plus souvent des effets thermiques faibles (faible différence d'énergie entre état initial et état final).	• Ont souvent des effets thermiques forts (exothermiques ou endothermiques).

La chimie organique au quotidien

La chimie organique est une réalité concrète et quotidienne, pour ceux qui la pratiquent ou la font, dans un laboratoire ou dans une usine (chimiste « organiciens », qu'ils soient chercheurs, ingénieurs, techniciens…) mais aussi pour chacun de nous, sans que nous ayons toujours conscience de son importance.

La recherche

Dans le domaine de la recherche fondamentale, qui a pour objectif de faire progresser les connaissances, les principaux axes de développement de la chimie organique sont :

www.biblio-scientifique.net

➤ L’approfondissement et l’affinement de nos connaissances sur les relations qui existent entre la structure moléculaire et la réactivité, et sur le « mécanisme » des réactions, à l’échelle moléculaire. Sur ces points, les progrès consistent à pouvoir expliquer et rationaliser de mieux en mieux les données de l’expérience, à connaître comment et pourquoi les réactions se produisent (ou ne se produisent pas) et par là à devenir capable également de prévoir les réactions possibles et leur résultat ;

➤ Le développement des méthodes de synthèse : extension du champ d’application de réactions connues, découvertes de nouvelles réactions, construction de molécules jusqu’alors inconnues, et de plus en plus compliquées, soit en raison de propriétés intéressantes qu’on leur suppose, soit même par pur plaisir intellectuel et esthétique ;

➤ L’isolement de composés naturels, végétaux en particulier, et l’établissement de leur structure, en vue d’en compléter l’inventaire, mais aussi d’élucider les mécanismes par lesquels s’effectue leur « biosynthèse » dans les organismes vivants et ainsi mieux connaître les fondements chimiques de la vie.

Les avancées très importantes réalisées dans ces diverses directions au cours des dernières décennies ont été rendues possibles par le perfectionnement des moyens analytiques permettant l’isolement, la purification et l’identification des composés organiques, sur des quantités de plus en plus réduites (de l’ordre du milligramme). Ces opérations s’effectuent à l’aide d’un appareillage très perfectionné (et très coûteux), faisant de plus en plus appel à l’informatique.


chap. 6

En définitive, le chimiste organicien de laboratoire partage l’essentiel de son temps entre trois activités : la synthèse, l’isolement et l’identification des produits qu’il a préparés et la documentation bibliographique (tenue à jour de ses connaissances, lecture des revues spécialisées dans lesquelles sont publiés continuellement les résultats des recherches poursuivies dans le monde entier).

Dans le domaine de la **recherche appliquée** ; on s’efforce essentiellement soit de trouver des produits ou des matériaux nouveaux, susceptibles d’applications particulières, soit d’améliorer les procédés de fabrication et d’en abaisser le coût (passage de l’échelle du laboratoire à celle de la production industrielle, amélioration des rendements, recherche d’une synthèse artificielle permettant de produire à moindre prix un produit naturel, etc.).

Les applications

Filles d’une recherche qui poursuit continuellement ses efforts, les applications pratiques de la chimie organique sont déjà innombrables et l’industrie correspondante, qui va de la production des grandes matières premières par millions de tonnes/an à la chimie « fine » des médicaments ou des parfums, tient une place économique considérable. Il est sans doute superflu d’insister sur l’importance, dans notre monde moderne et notre vie quotidienne, des produits énumérés ci-dessous, dans une liste qui ne saurait être exhaustive.


Web

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Tableau 0.2 : Les produits liés à la chimie

- Carburants et autres combustibles liquides (fiouls, mazouts), sources d'énergies calorifiques comme d'énergie mécanique.
- Matières plastiques et élastomères (caoutchoucs synthétiques).
- Peintures et vernis.
- Textiles synthétiques (rayonne, nylon, orlon, tergal, rilsan, etc.).
- Colorants.
- Savons et détergents.
- Insecticides et produits phytosanitaires (fongicides, pesticides), destinés à protéger les cultures des parasites, rongeurs, insectes et maladies.
- Médicaments de synthèse (antibiotiques, antihistaminiques, anti-tumoraux, contraceptifs, etc).
- Édulcorants (remplaçant le sucre).
- Cosmétiques et parfums.
- Explosifs.

La chimie organique est donc constamment présente dans notre vie quotidienne (santé, vêtements, habitation, énergie et transports, alimentation, etc.) sans oublier qu'en outre elle est fondamentalement impliquée dans la vie elle-même, puisqu'elle règle tout le fonctionnement cellulaire des organismes vivants : activité musculaire et nerveuse, digestion, respiration, reproduction, odorat, goût, et même activité cérébrale.

On ne saurait, pour autant, passer sous silence que, si nous devons à la chimie organique bien des progrès et des améliorations de nos conditions de vie, il existe aussi des conséquences moins heureuses de l'état de développement où elle a été portée. Il s'agit évidemment des multiples problèmes de pollution par des composés organiques (insecticides présents dans la graisse des pingouins du pôle Nord, action du fréon sur la couche d'ozone, pollution des lacs et rivières par les détergents ou les rejets industriels, etc.). Mais est-ce la faute de la chimie organique ou celle des hommes, et de l'usage qu'ils en font ?

Après ce regard circulaire rapide sur les divers aspects de la chimie organique, sa définition originelle peut paraître bien lointaine. On peut cependant observer que les matières premières de ces fabrications si diverses conservent presque toutes, plus ou moins directement, deux origines principales : la houille et le pétrole, qui proviennent de la transformation de végétaux préhistoriques. Il est donc possible de dire que tous ces composés conservent en définitive une origine « organique », au sens étymologique et originel du terme.

www.biblio-scientifique.net

PARTIE 1

Chimie organique générale

Si l'on veut pouvoir comprendre la chimie organique, et interpréter les données de l'expérience concernant la réactivité, on ne peut aborder directement l'étude des réactions des composés organiques.
Ces réactions, leur existence et leur résultat, sont déterminés par la **structure des molécules**, qu'il faut donc connaître, et que l'on peut envisager de deux points de vue complémentaires : *géométrique* et *électronique*.
On a d'autre part besoin d'un **langage**, et il faut donc également connaître les conventions (internationales) utilisées pour représenter cette structure, et pour donner un nom à un composé.
Enfin, les **lois générales des réactions chimiques**, exprimées par la *cinétique* et la *thermodynamique*, s'appliquent entièrement aux réactions organiques, et apportent des éléments essentiels à leur interprétation, notamment en termes de *mécanisme réactionnel*. Leur connaissance préalable est donc aussi une nécessité.
Cette première partie a pour objet d'installer ces préalables et de préparer une étude « intelligente » de la chimie organique descriptive. Elle comporte, en complément, quelques indications sur les méthodes et les techniques qui permettent d'identifier un composé organique et d'établir la structure de sa molécule.

www.biblio-scientifique.net

www.biblio-scientifique.net

La structure des molécules organiques

CHAPITRE 1

PRÉALABLES

- Existence des atomes, et des molécules formées par un assemblage organisé d'atomes, unis par des « liaisons chimiques »
- Notion de valence
- Notions d'élément chimique, et de familles d'éléments
- Existence des réactions chimiques, vues comme une modification de l'état de liaison des atomes, et leur réarrangement dans une nouvelle distribution
- Notion d'équilibre chimique

MOTS-CLÉS

- Acyclique (série —, composé —)
- Chaîne linéaire, ramifiée, cyclique, saturée, non saturée
- Fonction ; groupe fonctionnel
- Formule brute
- Formule développée plane
- Isomérie (plane)
- Liaison simple, multiple
- Primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire (carbone —, radical —)
- Radical ; radical libre
- Série homologue
- Tautomérie

#ALVSRQ

La formule brute C_2H_6O peut correspondre à un composé gazeux, caractérisé par une température d'ébullition égale à – 24 °C, ou liquide ayant une température d'ébullition de 78 °C dans les conditions normales de température et de pression. Expliquer.

Les composés organiques ont parfois des formules compliquées, qui peuvent « faire peur ». Certaines de celles qui apparaissent dans les chapitres 21 et 22 en sont des exemples, mais… il y a pire !

Le but de ce chapitre est de vous montrer que, simples ou compliquées, les formules des composés organiques sont construites selon les mêmes principes généraux, et qu'il n'y a rien là de vraiment difficile. Il introduit, entre autres, un certain vocabulaire et des conventions d'écriture qui seront fréquemment utilisés dans la suite, et avec lesquels vous devez impérativement vous familiariser.

© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

À ce stade, aucune hypothèse ou aucun modèle particulier concernant la nature de la liaison chimique n'est nécessaire.

1.1 Les éléments constitutifs des composés organiques

Les formules les plus compliquées, formées de plusieurs centaines et même parfois plusieurs milliers d'atomes, ne comportent le plus souvent qu'un très petit nombre d'éléments différents. Beaucoup de composés organiques ne renferment que du carbone et de l'hydrogène, et il est rare qu'une molécule organique comporte plus de quatre ou cinq éléments différents.

Les *éléments constitutifs* des molécules organiques sont, par ordre de fréquence décroissant :

- les quatre éléments **C, H, O, N** (par définition C est toujours présent),
- les non-métaux tels que Cl, Br, I, S, P, As…
- des métaux tels que Na, Li, Mg, Zn, Cd, Pb, Sn…

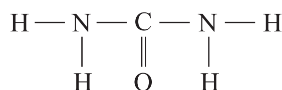
Question 1.A

Quels caractères différencient les métaux et les non-métaux ?
Comment se placent les uns et les autres dans le tableau de la classification périodique ? À quelles familles appartiennent Cl, Br et I ? Na et Li ?

La *formule brute* d'un composé organique (par exemple, $C_6H_{11}Cl$) n'a que peu d'intérêt. On a toujours besoin de connaître la façon dont les atomes constitutifs de la molécule sont liés les uns aux autres ; il y a en effet le plus souvent plusieurs arrangements possibles non équivalents pour les mêmes atomes, donc pour la même formule brute. De là résulte la nécessité de *formules développées*, qui explicitent cette disposition interne des atomes.

Exemple : pour l'urée,



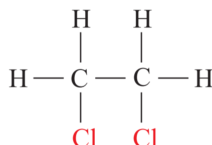


Formule brute — Formule développée

1.2 Les formules développées planes

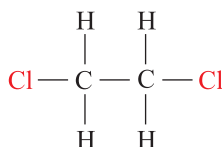
Une formule est évidemment toujours « plane », puisqu'elle se matérialise sur la surface plane d'une feuille de papier. On appelle en fait *formule plane* une formule correspondant à une sorte de projection plane de la molécule, qui, elle, se développe dans l'espace. Une telle formule a donc pour seul objet de montrer l'ordre dans lequel les atomes se suivent et sont liés les uns aux autres. Mais elle n'a *aucune prétention de représenter la géométrie réelle* de la molécule (question qui sera envisagée dans le chapitre 2).

Ainsi la formule

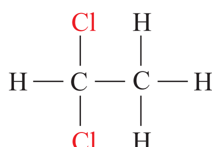


www.biblio-scientifique.net

apporte l'information que cette molécule est formée de deux carbones directement liés l'un à l'autre, et portant chacun un chlore et deux hydrogènes. On pourrait tout aussi valablement l'écrire :



puisque le mode d'enchaînement des atomes reste le même. Par contre, la formule :



serait celle d'une autre molécule, car l'enchaînement n'est pas le même (un carbone portant trois hydrogènes lié à un autre carbone portant deux chlores et un hydrogène).

La seule règle à suivre pour écrire (construire) des formules planes exactes est de « donner » à chaque atome un nombre de liaisons égal à sa valence. Le carbone est normalement tétravalent, sauf de rares exceptions qui ne seront pas envisagées ici ; il devra donc toujours apparaître dans les formules de molécules (le cas des ions est différent) avec quatre liaisons. L'hydrogène est monovalent, l'oxygène divalent et l'azote trivalent :

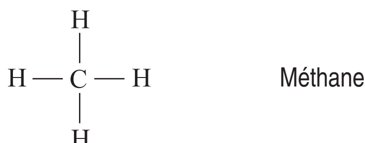


1.2.1 Chaînes carbonées

Afin d'apprendre à construire des formules correspondant à des molécules de plus en plus compliquées, le problème sera tout d'abord limité à celles qui ne contiennent que les deux seuls éléments C et H, c'est-à-dire aux molécules d'*hydrocarbures*.

a) Liaisons simples

Avec *un seul* C, il n'y a qu'une seule structure convenable :



C'est la formule du méthane, le plus simple des composés organiques.

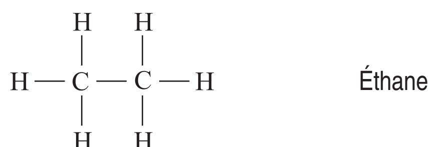
Question 1.B

Avant de lire la suite, essayez de voir par vous-même de quelle(s) manière(s) pourraient être assemblés deux atomes de carbone et six atomes d'hydrogène (réponse dans la suite du texte).

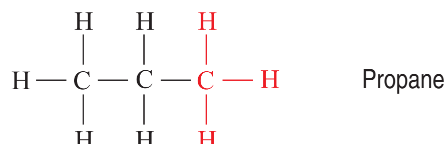
© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Avec *deux* C, qui ne peuvent être réunis par un H puisque H est monovalent, et doivent donc nécessairement être directement liés l'un à l'autre, il n'y a encore qu'une possibilité :



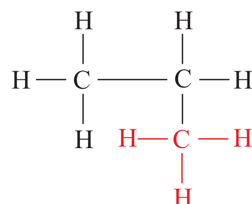
Avec *trois* C, il en est encore de même :



Si l'on compare ces trois formules, il apparaît que l'on passe de l'une à la suivante (on dit d'un *terme* de la *série* au suivant) en remplaçant un H par un groupe



En partant du méthane, il n'y a qu'une seule possibilité de remplacement, bien qu'il y ait quatre H remplaçables, par raison de symétrie (le résultat est identique, quel que soit celui des quatre H qui est remplacé). En partant de l'éthane on pourrait par contre penser qu'il y a deux possibilités, selon que l'on remplace l'un des deux H « terminaux » (comme on l'a fait ci-dessus) ou l'un des quatre H « latéraux ». Mais la nouvelle formule obtenue,




p. 4

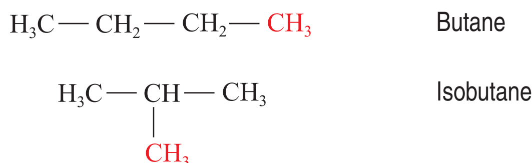
décrit le même enchaînement d'atomes que la première (un C portant deux H entre deux C en portant chacun trois), et les deux formules sont donc équivalentes. Il n'y a donc qu'une seule formule développée pour la formule brute C_3H_8.

Ces formules développées deviennent vite encombrantes et peu lisibles lorsque les molécules se compliquent. On utilise donc le plus souvent des formules *semi-développées* :

Méthane	CH_4
Éthane	$H_3C—CH_3$
Propane	$H_3C—CH_2—CH_3$

www.biblio-scientifique.net

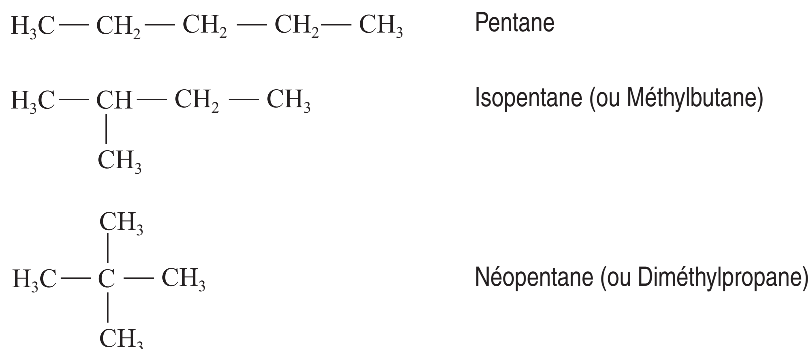
Pour continuer la série, et passer au terme contenant quatre C, on peut appliquer la « règle » dégagée plus haut, et remplacer par un groupe —CH_3 l'un des H du propane. Mais il est manifeste qu'il y a ici deux possibilités réellement distinctes, selon que la substitution concerne un H de l'un des deux groupes CH_3, ou du groupe CH_2 central :



Ces deux formules diffèrent par le mode d'enchaînement des atomes, et pas seulement par la façon dont elles sont écrites. Cependant, elles correspondent toutes les deux à la même formule brute : C_4H_{10}. On dit que ces deux composés différents sont **isomères** l'un de l'autre, ou encore qu'il y a **isomérie** entre eux. Une telle situation est très fréquente et l'isomérie, sous ses différentes formes, fera l'objet de développements ultérieurs.

chap.3, § 1.3

Passant maintenant au terme à cinq atomes de carbone, par le remplacement, de toutes les façons possibles, d'un H par un —CH_3 dans le butane et dans l'isobutane, on trouve trois formules réellement différentes et trois seulement :



Il y a donc trois isomères de formule C_5H_{12}.

Question 1.C

Essayez réellement, par écrit, de remplacer un H par un groupe CH_3, de toutes les manières possibles, dans le butane puis dans l'isobutane. Vérifiez par vous-même qu'après avoir éliminé les formules faisant « double emploi » il ne reste que trois isomères en C_5H_{12}.

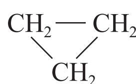
Les molécules qui peuvent être écrites entièrement sur une seule ligne et ne comportent pas de groupes substituants sur le côté (comme celles du butane et du pentane) sont dites à **chaîne linéaire**. Celles qui comportent des « substituants » sur le côté (comme celles de l'isobutane, de l'isopentane ou du néopentane) sont dites à **chaîne ramifiée**. Les composés à chaîne linéaire ou ramifiée appartiennent à la série des composés **acycliques**.

Il existe également des chaînes **cycliques**, refermées sur elles-mêmes comme des anneaux. Les composés correspondants constituent la *série cyclique*. Il faut évidemment un minimum de trois atomes de carbone pour former une chaîne cyclique, mais il n'y a pas de limite supérieure ; on connaît des cycles de plusieurs dizaines d'atomes de carbone, et il pourrait, *a priori*, en exister de plus grands.

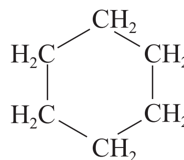
© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

Exemples



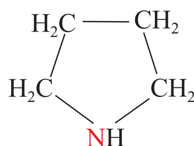
Cyclopropane



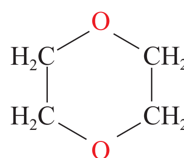
Cyclohexane

Les chaînes cycliques peuvent être constituées exclusivement d'atomes de carbone, comme dans les exemples ci-dessus ; ce sont alors des chaînes *homocycliques*. Elles peuvent aussi comporter un ou plusieurs atomes d'autres éléments ; elles sont alors *hétérocycliques*.

Exemples



Pyrrolidine



Dioxane

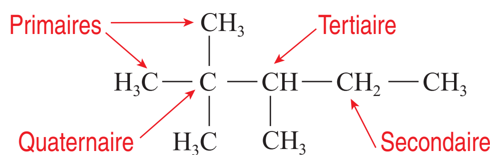
Question 1.D

Le propane et le cyclopropane sont-ils isomères ?

Un atome de carbone est dit :

- *Primaire*, s'il est lié à un seul autre atome de carbone,
- *Secondaire*, s'il est lié à deux autres atomes de carbone,
- *Tertiaire*, s'il est lié à trois autres atomes de carbone,
- *Quaternaire*, s'il est lié à quatre autres atomes de carbone.

Exemples



b) Liaisons multiples

Deux atomes de carbone peuvent aussi s'unir l'un à l'autre non pas par une simple liaison, comme dans les exemples précédents, mais par une **double liaison**, ou même par une **triple liaison**.

www.biblio-scientifique.net

Exemples

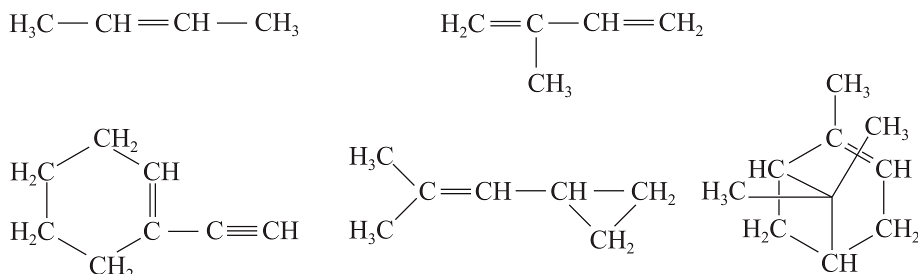


Les liaisons simples sont dites saturées, et les liaisons multiples, doubles ou triples, *insaturées*.

On peut trouver associés dans une même molécule tous les éléments structuraux définis jusqu'ici : chaînes linéaires, ramifiées et cycliques, liaisons simples, doubles et triples.

Il existe cependant certaines incompatibilités. Par exemple, pour des raisons géométriques, un cycle ne peut comporter une triple liaison s'il n'est pas formé d'un minimum de huit atomes de carbone.

Exemples



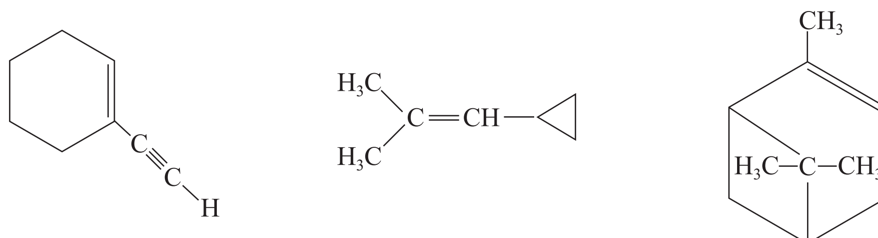
La forme de la chaîne a assez peu d'influence sur la réactivité, mais la présence de doubles ou triples liaisons dans une molécule modifie profondément ses possibilités de réaction.

Question 1.E

Si l'on considère les diverses molécules d'hydrocarbures que peuvent former *n* atomes de carbone, le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans ces molécules dépend-il de la forme de la chaîne (linéaire, ramifiée ou cyclique) ? Quel est le nombre maximal d'atomes d'hydrogène qui peuvent être associés à *n* carbones ? Quelles autres valeurs sont possibles ? À quels types d'enchaînement sont-elles associées ?

c) Représentations simplifiées

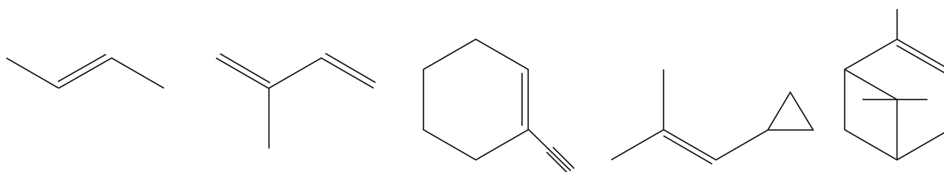
Habituellement, pour alléger l'écriture des formules développées, on ne représente pas les carbones des chaînes cycliques, ni les hydrogènes qu'ils peuvent porter. Ainsi, les molécules cycliques figurant parmi les exemples précédents s'écrivent :



© Dunod – Toute reproduction non autorisée est un délit.

www.biblio-scientifique.net

On peut aller plus loin dans la schématisation, en ne représentant plus aucun atome de carbone. Les cinq exemples précédents deviennent alors :



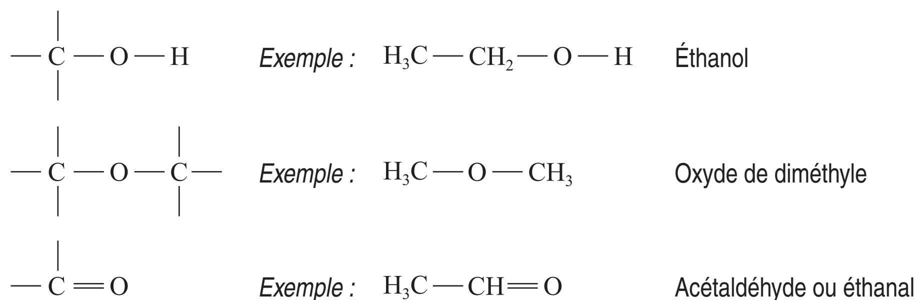
Par convention, il faut « voir » un C aux extrémités libres des segments et à leurs intersections. Un trait représente donc une liaison entre deux carbones. On est donc conduit, pour indiquer chaque carbone, à écrire systématiquement les chaînes sous formes de lignes brisées. Voici encore quelques exemples, plus simples :

$CH_3{-}CH_2{-}OH$	$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH{-}C({=}O){-}Cl$
$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$	$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2Cl$
$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$	

(Le méthane se réduirait à un point, et ne peut pas être représenté de cette façon.)

1.2.2 Groupements fonctionnels

Si, en plus du carbone et de l'hydrogène, on se donne aussi de l'oxygène, élément bivalent, on augmente encore le nombre des possibilités. Trois enchaînements sont envisageables :



Ces trois groupements confèrent aux molécules dans lesquelles ils se trouvent un ensemble de propriétés, diffèrent pour les trois mais caractéristique de chacun d'eux. Toutes les molécules qui contiennent l'un de ces groupements ont des propriétés analogues, et constituent une famille homogène.

Cet ensemble de propriétés, liées à la présence d'un groupement particulier d'atomes dans une molécule, définit une *fonction* et ce groupement porte le nom de *groupe fonctionnel*.

www.biblio-scientifique.net

Les cours de Paul Arnaud

Chimie organique

19e édition

Ce cours de Paul Arnaud est conçu pour les étudiants des Licences scientifiques et des filières Santé qui débutent dans la chimie organique. Il intéressera également les candidats au Capes Physique et Chimie. Aucune connaissance préalable en chimie organique n'est nécessaire.

Dans cette 19e édition actualisée, les QCM ont tous été renouvelés et des exercices corrigés ont été ajoutés.

Le cours fournit les bases essentielles (structure des molécules, nomenclature, stéréochimie, mécanismes réactionnels, fonctions simples), afin d'aborder facilement les fonctions multiples et mixtes, les hétérocycles et les composés naturels (glucides, terpènes, protides, stéroïdes).

Des QCM et plus de 350 questions et exercices donnent à l'étudiant la possibilité d'évaluer ses acquis et d'approfondir son travail.

Les + :

- **160 questions** au fil du cours pour comprendre les concepts pas à pas
- **180 QCM** pour s'auto-évaluer rapidement
- **220 exercices** en fin de chapitres pour se préparer aux épreuves
- **un site compagnon** : www.chimie-organique.net

Sommaire

La structure et la géométrie des molécules organiques • La stéréoisomérie • La structure électronique des molécules • Les réactions et leur mécanisme • La détermination des structures • La nomenclature • Les alcanes • Les alcènes • Les alcynes • Les hydrocarbures cycliques • Les arènes • Les dérivés halogénés • Les composés organométalliques • Les alcools • Les phénols • Les amines • Les aldéhydes et les cétones • Les acides carboxyliques et leurs dérivés • Les composés à fonctions multiples et mixtes • Les composés hétérocycliques • Les glucides • Les acides aminés • Les lipides – les terpènes – les stéroïdes • La chimie verte • Les grandes classes de réactions.

Paul ARNAUD était professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble.

Brigitte JAMART est professeure à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) et directrice de l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux (EEIGM) de l'université de Lorraine à Nancy.

Jacques BODIGUEL est maître de conférences à la faculté des sciences et technologies de l'université de Lorraine à Nancy.

Nicolas BROSSE est professeur à la faculté des sciences et technologies de l'université de Lorraine à Nancy.



5444577
ISBN 978-2-10-072582-3

Le site www.chimie-organique.net propose notamment un lexique interactif, des exercices supplémentaires corrigés, des quiz interactifs, un labo-reportages, un focus « molécules », une rubrique Métiers et des sites spécialisés.

Les actus

du savoir

DUNOD
dunod.com

www.biblio-scientifique.net